



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 43 17 756 A 1

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
B 01 D 53/34

21 Aktenzeichen: P 43 17 756.5  
22 Anmeldetag: 28. 5. 93  
43 Offenlegungstag: 12. 1. 95

10/804,654

DE 43 17 756 A 1

71 Anmelder:  
Noell-KRC Umwelttechnik GmbH, 97080 Würzburg,  
DE

74 Vertreter:  
von Kreisler, A., Dipl.-Chem.; Selting, G., Dipl.-Ing.;  
Werner, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Fues, J.,  
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Böckmann gen. Dallmeyer,  
G., Dipl.-Ing.; Hilleringmann, J., Dipl.-Ing.; Jönsson,  
H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Meyers, H., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat.; Weber, T., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,  
Pat.-Anwälte, 50667 Köln

72 Erfinder:  
Kürzinger, Karl, Dr., 97264 Helmstadt, DE

(DERWENT  
abstract  
attached)

BEST AVAILABLE COPY

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zur Reinigung von mit Quecksilber belasteten Rauchgasen insbesondere aus  
Klärschlammverbrennungsanlagen

57 Das Verfahren zur Reinigung von stark mit Quecksilber  
belasteten Rauchgasen, insbesondere von Rauchgasen aus  
Klärschlammverbrennungsanlagen, durch eine Vorreinigung  
und eine vorzugsweise zweistufige nasse Rauchgasent-  
schwefelung, bei der der Schwefel in Form von Rauchgas-  
gips anfällt, wobei die Vorreinigung dadurch erfolgt, daß  
1. in der Stufe c dem festen Absorbens eine HCl-bindende  
Komponente zugesetzt wird und daß  
2. das gereinigte bereits wieder aufgeheizte entschwefelte  
Rauchgas nachgereinigt wird durch Einblasen von feinteilige  
Aktivkohle, Aktivkoks, Herdofenkoks oder Molekularsieben  
als festes Absorbens in den Reingasstrom und Entfernung  
des beladenen Absorbens mittels eines Gewebefilters, wo-  
bei das hierbei anfallende nur sehr wenig kontaminierte  
feste Absorbens zurückgeführt wird in die Stufe c.

DE 43 17 756 A 1

## Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Reinigung von stark mit Quecksilber belasteten Rauchgasen, insbesondere von Rauchgasen aus Klärschlammverbrennungsanlagen, durch eine Vorreinigung und eine vorzugsweise zweistufige nasse Rauchgasentschwefelung, bei der der Schwefel in Form von Rauchgasgips anfällt, wobei die Vorreinigung dadurch erfolgt, daß

- a) aus dem Rauchgasstrom zunächst mittels eines Entstaubungsaggregats die Hauptmenge der Flugasche abgeschieden wird,
- b) das Rauchgas bereits vor der Vorreinigung durch Gas-Gas-Wärmeaustausch mit gereinigtem und entschwefeltem Rauchgas abgekühlt wird, wobei sich dieses wieder aufheizt, und
- c) feinteilige Aktivkohle, Aktivkoks, Herdofenkoks oder Molekularsiebe als festes Adsorbens in den Rauchgasstrom eingeblasen wird und das beladene Adsorbens mittels eines Gewebefilters entfernt wird, woraufhin die übliche nasse Rauchgasentschwefelung und die Ausschleusung des Rauchgasgipses erfolgt.

Ein derartiges Verfahren ist beschrieben in der DE-A-41 24 844 der Anmelderin. Dieses Verfahren hat sich bereits bewährt, jedoch besteht das Bedürfnis ohne großen zusätzlichen technischen Aufwand und ohne großen zusätzlichen Materialaufwand das Verfahren dahingehend zu verbessern, die gereinigten und entschwefelten Rauchgase auch noch von Spuren an Quecksilber, polychlorierten Substanzen und anderen flüchtigen Verunreinigungen zu befreien, bevor sie in den Kamin geleitet werden. Weiterhin ist gewünscht, daß der Rauchgasgips nur durch geringe Menge von Chlorid verunreinigt ist, da er andernfalls von der Baustoffindustrie nicht abgenommen wird. Schließlich besteht das Bedürfnis möglichst geringe Mengen oder kein Abwasser entsorgen zu müssen, wobei das Abwasser möglichst gering belastet sein soll mit löslichen Salzen.

Diese Aufgabe kann erstaunlich einfach und wirkungsvoll gelöst werden dadurch, daß erstens in der Stufe c dem festen Adsorbens eine HCl-bindende Komponente zugesetzt wird, und daß zweitens das gereinigte bereits wiederaufgeheizte entschwefelte Rauchgas nachgereinigt wird durch Einblasen von feinteiliger Aktivkohle, Aktivkoks, Herdofenkoks oder Molekularsieben als festes Adsorbens in den Reingasstrom und Entfernung des beladenen Adsorbens mittels eines Gewebefilters, wobei das hierbei anfallende nur sehr wenig kontaminierte feste Adsorbens zurückgeführt wird in die Stufe c.

Vorzugsweise wird als HCl-bindende Komponente Calciumhydroxid verwendet. Geeignet sind aber auch andere basische Substanzen wie Soda, Kalksteinmehl oder gemahlene Calciumaluminiumsilicate. Diese werden in solchen Mengen zugesetzt, daß sie geeignet sind den überwiegenden Teil an HCl und HF im Rauchgas zu binden und zusammen mit dem verbrauchtem Adsorbens für Quecksilber und Schwermetall aus dem Verfahren auszuschleusen. Da Klärschlamm bei der Verbrennung nur relativ geringe Mengen an HCl und HF freisetzt, können diese Mengen ohne weiteres wirtschaftlich auf diese Weise aus dem Rauchgas entfernt werden. Die nicht gebundenen Restmengen werden beim erfindungsgemäßen Verfahren in der nachgeschal-

teten nassen Rauchgasentschwefelungsanlage ausgewaschen und erscheinen als lösliche Salze in den Abwässern und Filtraten der Rauchgasreinigung.

Als festes Adsorbens in der Nachreinigungsstufe des Reingases eignen sich prinzipiell die gleichen Adsorbentien wie in der Stufe c. Es ist aber auch prinzipiell möglich, hier auch andere Adsorbentien einzusetzen, sofern sie mit den Adsorbentien der Stufe c verträglich sind. Es ist nicht notwendig, diesem Adsorbens auch noch eine HCl-bindende Komponente zuzumischen, da diese Reingase bereits ausreichend von HCl und HF befreit sind.

Es kann aber auch bereits hier die HCl-bindende Komponente zugemischt werden, um auf eine separate Zumischung oder Einblasung von Calciumhydroxid in der Stufe c zu verzichten.

Zur optimalen Ausnützung der trockenen Adsorbentien hat es sich als zweckmäßig erwiesen, diese im Kreislauf zu fahren und nur einen Teil auszuschleusen. Dies gilt insbesondere für das Adsorbensgemisch in der Stufe c.

Da bereits der überwiegende Anteil an HCl und HF in der Stufe c entfernt wird, ist der Gehalt an Chlorid im Abwasser und Filtrat der Rauchgasentschwefelungsanlage sehr niedrig. Es entsteht somit nur wenig bzw. nur wenig belastetes Abwasser. Erfindungsgemäß ist es obendrein möglich, die Abwässer und Filtrate der Rauchgasentschwefelungsanlage in die Verbrennungsanlage zurückzuführen, so daß das Verfahren völlig abwasserfrei arbeitet. Bei dieser Rückführung der Abwässer und Filtrate der Rauchgasentschwefelungsanlage wird das mitgeführte Calciumchlorid in der Verbrennungsanlage wieder zersetzt, wobei wiederum HCl entsteht. Es wird somit das HCl nur noch aus dem Verfahren ausgeschleust in Form von Calciumchlorid aus der Stufe c.

Bei der Auswahl des Adsorbens und der alkalischen Komponente in der Stufe c sollte möglichst darauf geachtet werden, daß es wenig  $\text{SO}_2$  bindet, da dieses vorzugsweise später in oxidierter Form als Calciumsulfat (Rauchgasgips) ausgeschleust werden sollte. Calciumhydroxid ist unter anderen deshalb bevorzugt, da zunächst gebildetes Calciumsulfid durch HCl-Gas wieder zerlegt wird in Calciumchlorid und  $\text{SO}_2$ .

Um die Entfernung von Quecksilber zu verbessern, ist es obendrein möglich, dem oder den festen Adsorbentien Chemikalien zuzusetzen wie Schwefel, Sulfide, Polysulfide, Selen oder Jod. Vorzugsweise werden diese Chemikalien als äußere Schicht auf die festen Adsorbentien aufgetragen. Schließlich ist es möglich, solche Chemikalien in flüssiger, gelöster oder verdampfter Form in oder vor der Stufe c einzublasen.

Handelt es sich bei dem zu verbrennenden Material um ein Material mit hohem Gehalt an organischen Verunreinigungen wie PCB und Dioxin, besteht die Möglichkeit, die Adsorbentien der Stufe c zum überwiegenden Teil in die Verbrennung zurückzuführen, damit sie dort möglichst weitgehend verbrennen. Der nicht verbrannte und ausgeschleuste Teil der Adsorbentien wird dadurch stärker belastet mit Quecksilber, Chlorid und Fluorid, aber weniger belastet mit PCB und Dioxinen.

Handelt es sich bei dem zu verbrennenden Material um ein Material mit geringem Quecksilbergehalt und niedrigem HCl-Gehalt, aber hohem Gehalt an PCB und Dioxin, ist es prinzipiell auch möglich, das verbrauchte Adsorbens der Stufe c vollständig zu verbrennen. Dabei steigt aber sowohl der Quecksilbergehalt als auch der Chloridgehalt des Rauchgasgipses und der Abwässer

und Filtrate. Diese können dann auch nicht mehr verbrannt werden, da es sonst zu einer Anreicherung im Gips und im Reingas kommen würde.

Bei erfindungsgemäßen Verfahren entstehen somit aus dem verbrannten Material, insbesondere dem Klärschlamm, ein sauberer Quecksilber- und chloridarmer Rauchgasgips, ein hochgereinigtes Abgas, eine Quecksilberarme Flugasche und nur sehr geringe Mengen verbrauchtes Adsorbens aus der Stufe c, welche neben den Schwermetallen, Quecksilber und Organika Calciumchlorid und Calciumfluorid enthält. Diese geringe Mengen lassen sich problemlos entsorgen.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren herrschen vorzugsweise folgende Temperaturverhältnisse: das ungeereinigte Rauchgas weist Temperaturen um 200°C auf und wird bei diesen Temperaturen entstaubt, beispielsweise mit Hilfe von Elektrofiltern, Multizyklo- 15 nen und Zyklon-Wirbeln. In einem Gas-Gas-Wärmeaustauscher wird dieses vorgereinigte Gas auf ca. 135°C abgekühlt. Gekühlt wird mit dem ca. 70°C warmen gereinigten Rauchgas aus der nassen Rauchgasentschwefelungsanlage, welches dabei wiederum auf ca. 135°C erwärmt wird. Dieses gereinigte wieder aufgeheizte Reingas wird dann dem zusätzlichen Reinigungsschritt mit festen Adsorbens unterworfen und danach in dem Kamin geleitet. 25

Das auf ca. 135°C abgekühlte entstaubte Rauchgas wird in der Stufe c weiter gereinigt und dann in die nasse vorzugsweise zweistufige Rauchgasentschwefelungsanlage eingeleitet. Die erste Stufe derartiger Rauchgasentschwefelungsanlagen besteht meist aus einem Quencher, in welchem das Rauchgas auf ca. 70°C abgekühlt und mit Wasserdampf beladen wird. Die Temperaturen in der Rauchgasentschwefelungsanlage betragen somit im allgemeinen 70°C. Folglich fallen auch die Abwässer beispielsweise aus dem Hydrozyklonoberlauf und dem Bandfilter bzw. der Gipszentrifuge bei derartigen Temperaturen an. Vorzugsweise wird der Hydrozyklonoberlauf zurückgeführt in die Rauchgasentschwefelungsanlage oder in den Behälter der Kalksteinsuspension für die Rauchgasentschwefelung. 40

Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist es aber auch möglich, schon den Hydrozyklonoberlauf zusammen mit dem Zentrifugat oder Filtrat des Rauchgasgipses zusammen in die Verbrennungsanlage zurückzuführen und damit völlig abwasserfrei zu arbeiten. 45

Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders geeignet für die Rauchgase aus Klärschlammverbrennungsanlagen. Als Klärschlammverbrennungsanlage hat sich insbesondere eine Wirbelschichtverbrennung bewährt. Es ist besonders einfach in eine derartige Anlage auch die calciumchloridhaltigen Abwässer der Rauchgasentschwefelungsanlage einzudüsen und somit in den Kreislauf zurückzuführen. 50

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung von stark mit Quecksilber belasteten Rauchgasen, insbesondere von Rauchgasen aus Klärschlammverbrennungsanlagen, durch eine Vorreinigung und eine vorzugsweise zweistufige nasse Rauchgasentschwefelung, bei der der Schwefel in Form von Rauchgasgips anfällt, wobei die Vorreinigung dadurch erfolgt, daß 60

a) aus dem Rauchgasstrom zunächst mittels eines Entstaubungsaggregats die Hauptmenge der Flugasche abgeschieden wird, 65

b) das Rauchgas bereits vor der Vorreinigung durch Gas-Gas-Wärmeaustausch mit gerei-

nigtem und entschwefeltem Rauchgas abgekühlt wird, wobei sich dieses wieder aufheizt, und

c) feinteilige Aktivkohle, Aktivkoks, Herdofenkoks oder Molekularsiebe als festes Adsorbens in den Rauchgasstrom eingeblasen wird und das beladene Adsorbens mittels eines Gewebefilters entfernt wird, woraufhin die übliche nasse Rauchgasentschwefelung und die Ausschleusung des Rauchgasgipses erfolgt, dadurch gekennzeichnet, daß

1. in der Stufe c dem festen Adsorbens eine HCl-bindende Komponente zudosiert wird und daß

2. das gereinigte bereits wieder aufgeheizte entschwefelte Rauchgas nachgereinigt wird durch Einblasen von feinteilige Aktivkohle, Aktivkoks, Herdofenkoks oder Molekularsieben als festes Adsorbens in den Reingasstrom und Entfernung des beladenen Adsorbens mittels eines Gewebefilters, wobei das hierbei anfallende nur sehr wenig kontaminierte feste Adsorbens zurückgeführt wird in die Stufe c.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als HCl-bindende Komponente Calciumhydroxid verwendet wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Adsorbens bzw. Absorbensgemisch im Kreislauf gefahren wird und nur zum Teil aus dem Kreislauf ausgeschleust wird.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Abwässer und Filtrate der Rauchgasentschwefelungsanlage zurückgeführt werden in die Verbrennungsanlage.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in oder vor der Stufe c Quecksilber-bindende Chemikalien in fester, flüssiger, gelöster oder verdampfter Form eingeblasen werden.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Absorbenzen der Stufe c nur zum Teil ausgeschleust und zum überwiegenden Teil in die Verbrennung zurückgeführt werden.

- Leerseite -

DERWENT-ACC-NO: 1995-044074

DERWENT-WEEK: 199507

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Purificn. of flue gas contaminated with mercury@ -  
comprises removing fly ash in dust separator, cooling  
flue gas, injecting solid adsorbent into gas stream,  
subjecting gas to wet desulphurisation etc.

INVENTOR: KUERZINGER, K

PRIORITY-DATA: 1993DE-4317756 (May 28, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
DE 4317756 A1	January 12, 1995	N/A	003	B01D 053/34

INT-CL (IPC): B01D053/34

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 4317756A

BASIC-ABSTRACT:

Purificn. of Hg-contaminated flue gas is effected by: (a) removing fly ash in a dust separator; (b) cooling the flue gas by heat exchange with purified and desulphurised flue gas; (c) injecting a solid adsorbent into the flue gas stream and removing the loaded adsorbent on a cloth filter; (d) subjecting the flue gas to (pref. 2-stage) wet desulphurisation and discharging the resulting gypsum; (e) heating the desulphurised flue gas in step (b); (f) injecting a solid adsorbent into the flue gas, removing the (lightly) loaded adsorbent on a cloth filter and recycling the adsorbent to step (c). The adsorbents in steps (c) and (f) are selected from finely divided active C, active coke, hearth-furnace coke and molecular sieves. An HCl binder is added to the adsorbent in step (c).

USE - The process is esp. applicable to flue gas from sewage sludge incinerators.

ADVANTAGE - Performance in removing Hg and HCl is improved by means of only small modifications to the process of DE4124844.